I.

Untersuchungen über Pulegon und Pulegensäure

II.

Hydrierung von Oxymethylentetrahydrocarvon

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Karl Schaefer

aus Basel und Luzern

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1928

I.
Untersuchungen über Pulegon und Pulegensäure
II.
Hydrierung von Oxymethylentetrahydrocarvon

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Karl Schaefer

aus Basel und Luzern

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1928

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *Fr. Fichter.*

Basel, den 23. Febr. 1927.

Prof. Dr. *Fr. Fichter*
Dekan.

Herrn *Karl Schaefer* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 23. Februar 1927 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 23. Februar 1927 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

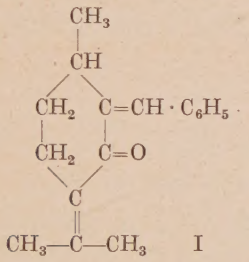
R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XI, Fasciculus Tertius.

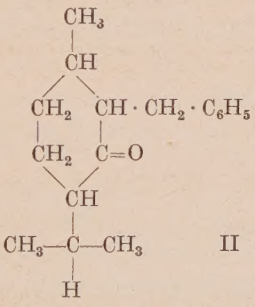
Beiträge zur katalytischen Reduktion von ungesättigten hydrocyclischen Verbindungen

I. Derivate des Pulegons.

Benzal-pulegon I lässt sich katalytisch mit Wasserstoff und Nickel leicht hydrieren, wobei das schon von *Wallach*[1]) und von *Semmler*[2]) beschriebene Benzyl-menthon II entsteht; diese Forscher erhielten den Körper nicht auf diesem Wege, sondern durch Oxydation von Benzyl-menthol. So ist es wohl auch zu erklären, dass die Eigenschaften des von uns erhaltenen Körpers nicht ganz mit denen übereinstimmen, welche von *Wallach* gefunden worden sind, der Siedepunkt des durch Reduktion dargestellten Benzyl-menthons liegt ca. 11° bis 13° höher als der des aus Benzyl-menthol gewonnene. Die starke Linksdrehung des Benzal-menthones geht bei der Hydrierung in eine etwas weniger bedeutende Rechtsdrehung über, vom $[\alpha]_D - 33{,}20°$ zu $+ 12{,}3°$, wobei darauf aufmerksam gemacht werden muss, dass bei dieser Reduktion zwei neue asymmetrische Kohlenstoffatome gebildet werden, so dass der neue Körper deren drei besitzt, ihre Kurven der Rotationsdispersion überlagern sich, so dass die Änderung des Vorzeichens der Drehung wegen einer rechts-drehenden Resultante zu stande kommt.

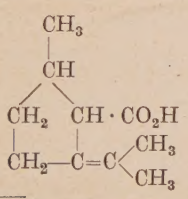


I

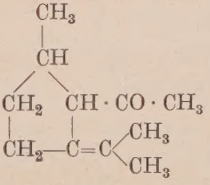


II

Von der Pulegensäure III gingen wir aus, um Pulegyl-methylketon IV darzustellen und damit unsere Kenntnis der optisch aktiven Ketone zu erweitern, mit deren Studium wir seit einiger Zeit beschäftigt sind.



III



IV

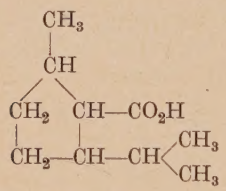
[1]) A. **305**, 266 (1899). [2]) B. **37**, 236 (1904).

Beides sind verhältnismässig stark rechts-drehende Körper, deren Konstanten, im merkwürdigen Gegensatze zu den bisher untersuchten Fällen, ganz übereinstimmen,

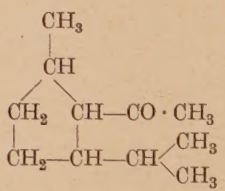
	$[\alpha]_D$	λ_0^2	λ_α	P · R · D	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
Pulegensäure	48,18°	0,0597	630,5	154,1	2,10
Pulegyl-methyl-keton	40,48°	0,0608	628,6	155,1	2,11

so dass in diesem Falle der Ersatz von Carboxyl gegen die Gruppe $CH_3 \cdot CO$ optisch gar keinen Einfluss ausübt, während bei den früher bearbeiteten Fällen ein solcher Einfluss sich deutlich bemerkbar gemacht hatte. Leider ist die Ausbeute an Keton bei der Darstellung des letzteren aus dem Säurechlorid eine sehr unbefriedigende, diese Erfahrung ist früher schon gemacht worden bei der Untersuchung des Ketones, das aus Bornylen-carbonsäure[1]) erhalten worden war; die damals geäusserte Ansicht, dass die Doppelbindung der Säure die Schuld daran trage, hat sich jetzt bestätigt, denn in beiden Fällen konnte aus den gesättigten Säuren das Keton in sehr guter Ausbeute erhalten werden. Ebenso haben wir jetzt wie damals feststellen können, dass bei der Ketonsynthese mit Zinkmethyl das Lösungsmittel eine nicht unwichtige Rolle spielt, Benzol erhöht, Äther erniedrigt die Ausbeuten beträchtlich.

Dihydro-pulegensäure V wurde schon von *Wallach*[2]) aus Pulegensäure durch Reduktion nach der *Skita*'schen Methode und von *Eijkmann*[3]) dargestellt.



V



VI

Auffallenderweise liess sich Pulegensäure mit unserem Nickelkatalysator nicht hydrieren, was uns um so mehr überraschte, als schon früher β,γ-ungesättigte Säuren damit leicht reduziert werden konnten[4]). Die Hydrierung gelang erst unter hohem Drucke und hoher Temperatur. Aus dieser Säure liess sich das Dihydro-pulegyl-methyl-keton VI mit guter Ausbeute, über das Säurechlorid mit Zinkmethyl, erhalten.

Leider haben beide, Säure und Keton, so schwache optische Drehung, dass sie zu weiteren Untersuchungen über den Zusammenhang von

[1]) *Rupe* und *Kopp*, A. **440**, 231 (1924).
[2]) *Wallach*, A. **414**, 235 (1917).
[3]) *Eijkmann*, C. **1911**, II. 1030.
[4]) *Rupe* und *Blechschmidt*, B. **51**, 170 (1918); *Rupe* und *Tschopp*, Helv. **8**, 351 (1925).

Konstitution und Drehungsvermögen nicht zu gebrauchen sind, da die Ablesungsfehler sich bei der Berechnung der Konstanten zu stark bemerkbar machen.

Experimenteller Teil.

Benzal-pulegon. Formel I.

Das zu diesen Versuchen benutzte Pulegon wurde durch die Bisulfitverbindung gereinigt[1]). Wie aus einer neueren Arbeit von *Grignard* und *Savard*[2]) hervorgeht, besteht das käufliche Pulegon aus zwei Isomeren, aus dem wahren Pulegon und aus Isopulegon. Das letztere aber reagiert nicht mit Bisulfit. Wir haben die *Wallach*'sche Vorschrift zur Darstellung von Benzal-pulegon verbessern können, wir lösten 30 g Pulegon in 20 g Äthylalkohol, vermischten mit 20 g Benzaldehyd und mit soviel Wasser, bis eben Trübung eintrat. Dann wurden 30 Tropfen Natronlauge hinzugetropft, wonach die Mischung 6 Tage lang stehen blieb; allmähliches Auftreten von zwei Schichten. Darauf wurde mit Äther extrahiert und die Lösung über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Erhalten wurden 24 g Benzal-pulegon vom Sdp. 205° unter 13 mm Druck. Unter Berücksichtigung von 5 g zurückgewonnenem Pulegon beträgt die Ausbeute 70%. Zur vollständigen Reinigung wurde im Hochvakuum bei verlöschendem Kathodenlicht destilliert, 25 g lieferten 20 g Destillat vom Sdp. 117°. Dickflüssiges, hellorange gefärbtes Öl.

Die in dieser Arbeit mitgeteilten Polarisationen und Bestimmungen der Rotationsdispersion wurden für 6 verschiedene Wellenlängen ausgeführt:

Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
Å. E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861

Polarisation des Benzal-pulegons:

In Substanz 0,5 dm-Rohr. $t = 20°$, $d\,{}^{20}_{4} = 1{,}0245$

Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α	−12,61	−14,68	−16,50	−20,03	−23,81	−26,82
$[\alpha]$	−24,62	−28,64	−32,20	−39,00	−46,48	−53,34

Benzyl-menthon. Formel II.

Benzal-pulegon liess sich leicht katalytisch reduzieren. 24 g Benzal-pulegon, gelöst in 200 cm³ Alkohol von 82%, und 50 g Nickelkatalysator wurden mit Wasserstoff geschüttelt, die Hydrierungskurve zeigte verschiedene Knicke, so dass die Reduktion der einzelnen Doppelbindungen deutlich sichtbar wird. In 8 Stunden wurden 4220 cm³ Wasserstoff aufgenommen, das entspricht 95% der Theorie, für 2 H_2 berechnet. Nach der Hydrierung wird vom Nickelkatalysator abgesogen, dieser selbst mehrmals mit Äther nachgewaschen, die vereinigten ätherischen Lösungen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Unter 18 mm Druck destillierten 18 g Benzyl-menthon bei 206° über ohne Vorlauf, zurück blieben 3 g Harz. Ausbeute ca. 90% der Theorie. Unter 10,5 mm Druck siedet der Körper bei 191°.

---

[1]) *A. von Baeyer*, B. **28**, 652 (1895).

[2]) C. r. **181**, 589 (1925); **182**, 422 (1926).

Es war immerhin möglich, dass die Substanz sowohl kleine Menge von unreduziertem Benzylderivat enthielt, als auch etwas sekundäre Alkohol, entstanden durch Reduktion der Ketogruppe, deswege wurde das Reduktionsprodukt mit Chromsäure behandelt. 20 g Benzyl menthon wurden mit 50 g einer Oxydationslösung bei einer Temperatu von 50° geschüttelt, welche aus 300 g Wasser, 60 g Kaliumdichroma und 50 g konzentrierter Schwefelsäure dargestellt worden war. Sobal sich nach einiger Zeit zwei Schichten gebildet haben, versetzt man mi Natriumcarbonatlösung bis zur neutralen Reaktion und äthert aus Sdp. unter 13 mm Druck bei 195° [1]), im Hochvakuum bei verlöschender Kathodenlicht: 103°.

0,1323 g Subst. gaben 0,4053 g CO_2 und 0,1188 g H_2O

$C_{17}H_{24}O$ Ber. C 83,54 H 9,91%

Gef. „ 83,58 „ 10,05%

Refraktometrische Bestimmungen:

$t = 20°$ $d_4^{20} = 0{,}9915$

$n_\alpha = 1{,}51834$

$n_\beta = 1{,}53604$

$n_D = 1{,}52279$

für $C_{17}H_{24}O$

	M_α	M_β	M_D
Gef.	74,545	76,656	75,067
Ber.	74,483	75,925	74,914
E. M.	+0,062	+0,753	+0,153
E.	+0,08%	+0,95%	+0,20%

Polarisation:

In Substanz 0,5 dm-Rohr. $t = 20°$, $d_4^{20} = 0{,}99660$

Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α	+4,64	+ 5,42	+ 6,16	+ 7,69	+ 9,45	+11,09
$[\alpha]$	+9,25	+10,90	+12,37	+15,42	+18,97	+22,26

Pulegensäure. Formel III.

Die von *Wallach* gegebene Vorschrift zur Darstellung dieser Säure [2] konnte verbessert und die Ausbeute dadurch vergrössert werden. 70 Pulegon, in 100 g Eisessig gelöst, werden unter guter Kühlung mi Eis-Kochsalzgemisch und stetem Rühren tropfenweise mit 21 g Brom

[1]) Benzyl-menthon ist schon von *Wallach* und von *Semmler* dargestellt worden (*Wallach*, A. **305**, 266 (1899); *Semmler*, B. **37**, 236 (1904), welche einen tiefer liegende Siedepunkt gefunden haben (*Wall.* 10 mm, 177—179°). Diese Autoren haben aber de Körper auf ganz andere Weise dargestellt, nämlich durch Oxydation des entsprechende Alkoholes, des Benzyl-menthols.

[2]) A. **327**, 125 (1903); **414**, 233 (1907); *Rupe* und *Bürgin*, B. **43**, 1228 (1910).

vermischt. Dann gibt man zerstossenes Eis dazu, giesst in einen zylindrischen Scheidetrichter und schüttelt mehrmals mit Eiswasser durch, bis die Farbe des Öles hellbraun geworden ist, schliesslich wird noch mit Bicarbonatlösung durchgewaschen. Nun bringt man in einen Kupferkolben eine Lösung von 33 g Natrium in 505 cm³ Äthylalkohol, erhitzt zum Sieden und lässt das Dibromid hinzutropfen, was etwa 1½ Stunden in Anspruch nehmen soll. Dann wird noch 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und schliesslich der Alkohol mit Dampf abgeblasen. Nach dem Erkalten wird unter Eiskühlung mit 10-proz. Schwefelsäure angesäuert und mit Äther gründlich extrahiert, auf diese Weise konnten 48 g Pulegensäure vom Sdp. 144—150° unter 12 mm Druck gewonnen werden; hellgelbes Öl. Da 10 g Pulegon bei der Destillation zurückerhalten wurden; so stellt sich die Ausbeute auf ca. 70% der Theorie. Zur optischen Untersuchung wurde die Säure noch vier mal fraktioniert destilliert.

Polarisation:

In Substanz 0,5-dm-Rohr. $t = 20°$, $d_4^{20} = 1{,}0050$

Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α	+18,76	+21,67	+24,21	+29,19	+34,59	+39,34
$[\alpha]$	+37,32	+43,14	+48,18	+58,08	+68,84	+78,28

Dihydro-pulegensäure. Formel V.

Die katalytische Hydrierung der Pulegensäure mit Wasserstoff und Nickel ohne Überdruck und bei Raumtemperatur ergab sehr unbefriedigende Resultate. Es wurde sowohl die Säure in alkoholischer Lösung als auch der Ester und das Natriumsalz der Säure reduziert, aber die Wasserstoffaufnahme war immer eine sehr geringe. Nun wurde versucht, das Additionsprodukt von Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff, den Hydrochlor- oder Hydrobrom-pulegensäure-ester[1]) mit Zinkstaub in Eisessiglösung zu behandeln. Hierbei wurde in der Tat ein bromfreier Körper vom Sdp. 128° unter 9 mm Druck in guter Ausbeute erhalten, es war aber das schon von *Wallach* dargestellte γ-Lacton der Pulegensäure, und dasselbe Lacton entstand auch bei der katalytischen Reduktion des Hydrobromesters mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel. *Wallach* gibt an, es sei durch Ausfrieren des Lactones dieses in fester Form zu erhalten vom Smp. 30—31°, auch uns gelang es, aus dem von uns erhaltenen Lacton diese feste Substanz vom gleichen Schmelzpunkt zu erhalten.

15 g Pulegensäure wurden mit Kaliumhydroxyd neutralisiert, mit Phenolphtalein als Indikator. Etwa 10% der Säure blieben ungelöst und konnten durch Ausäthern entfernt werden. Die Lösung des Kaliumsalzes wurde mit Wasser verdünnt, und nun mit 7 g Nickel und Wasserstoff unter 10 Atmosphären Überdruck bei 80° unter Rühren hydriert,

[1]) *Wallach*, A. **384**, 352 (1911).

da Vorversuche gezeigt hatten, dass eine Reduktion bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck erfolglos blieb[1]). Die Lösung wurde nun unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, darauf sodaalkalisch gemacht und unter Eiskühlung mit Kaliumpermanganat versetzt, bis letzteres im Überschuss vorhanden war. Nach der üblichen Aufarbeitung, Ausäthern u. s. w. konnten 7 g reine Dihydro-pulegensäure vom Sdp. 138° unter 11 mm Druck gewonnen werden, das entsprach einer Ausbeute von 47% der Theorie. Sie konnte bedeutend verbessert werden, als 12 Stunden lang unter einem Druck von 19 Atmosphären und einer allmählich von 100—130° gesteigerten Temperatur hydriert wurde, die Ausbeute an reiner Dihydrosäure betrug dann 91% der Theorie. Farbloses, dickflüssiges Öl von unangenehmem, an Capronsäure erinnernden Geruch.

Polarisation:

In Substanz: 0,5 dm-Rohr. $t = 20°$ $d_4^{20} = 0{,}9642$

Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α	−0,15	−0,16	−0,18	−0,23	−0,27	−0,35
$[\alpha]$	−0,31	−0,34	−0,36	−0,48	−0,56	−0,72

Pulegyl-methyl-keton. Formel IV.

Zur Darstellung des für die Ketonsynthese nötigen Chlorides wurden 100 g Pulegensäure mit 75 g Phosphortrichlorid während 7 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen goss man das Chlorid von der phosphorigen Säure ab, verjagte zuerst unter vermindertem Druck das Phosphortrichlorid und destillierte das Säurechlorid unter 11,5 mm Druck, Sdp. 97—100°, Ausbeute 76 g.

52 g Pulegensäure-chlorid, gelöst in 40 g absolutem Benzol, werden langsam zu 13 g frisch destilliertem Zinkmethyl getropft. Jeder Tropfen soll eine lebhafte Reaktion hervorrufen, die durch Eiskühlung etwas, aber nicht zu stark, zurückgehalten werden muss. Ist alles Chlorid eingetragen, so lässt man unter Calciumchloridverschluss 2 Stunden bei Raumtemperatur stehen, dann wird mit verdünnter Schwefelsäure und Eis zersetzt, mehrmals mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen usw. Die Destillation unter 9 mm Druck ergab 24 g Keton vom Sdp. 95—97° und 14 g Rückstand, der letztere bildet nach dem Destillieren unter 10 mm ein gelbes Öl vom Sdp. 184—187°. Es wurde versucht, das Benzol bei der Synthese durch Äther zu ersetzen, aber die Ausbeute blieb hier um 10% hinter der obigen zurück, dafür war mehr von dem hochsiedenden Produkt entstanden. Ganz rein erhielten wir das Keton durch Spaltung seines

[1]) Wir sind der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in *Basel* zu grossem Danke verpflichtet, dass sie diese Druckhydrierung für uns ausführen liess, im besonderen Herrn Dr. *Kägi*, von dem diese Versuche ausgeführt worden sind.

Semicarbazones beim Erhitzen mit Wasserdampf in Gegenwart von Oxalsäure. Es bildete dann eine farblose Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch, mit einem ganz leichten Stich ins Gelbliche. Sdp. 98° unter 13,5 mm Druck.

0,2169 g Subst. gaben 0,6325 g CO_2 und 0,2125 g H_2O
$C_{11}H_{18}O$ Ber. C 79,45 H 10,92%
Gef. „ 79,53 „ 10,96%

Polarisation:

In Substanz 0,5 dm-Rohr $t = 20°$ $d_4^{20} = 0{,}9126$

Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α	+14,26	+16,50	+18,47	+22,24	+26,41	+30,03
$[\alpha]$	+31,24	+36,18	+40,48	+48,74	+57,86	+65,82

Semicarbazon: Das in üblicher Weise mit Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat in alkoholisch-wässriger Lösung dargestellte Semicarbazon fällt beim Stehen aus und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Wasser prismatische weisse Nadeln vom Smp. 144°.

0,1511 g Subst. gaben 24,6 cm³ N_2 (10°, 736 mm)
$C_{17}H_{21}ON_3$ Ber. N 18,78 Gef. N 18,83%

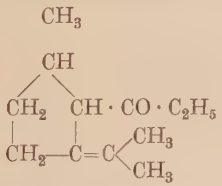
Das Oxim wurde mit einer schwach alkalisch gemachten Lösung von Hydroxylamin-chlorhydrat in wässrig-alkoholischer Lösung dargestellt. Es bildet ein wasserklares, sehr zähflüssiges Öl vom Sdp. 130° unter 10,5 mm Druck.

0,1172 g Subst. gaben 8,82 cm³ N_2 (9°, 735 mm)
$C_{11}H_{19}ON$ Ber. N 8,83% Gef. N 8,71%

Bei dem Versuche, ein Phenylhydrazon darzustellen, wurde nur ein dickflüssiges, harziges Öl erhalten.

Pulegyl-äthyl-keton.

Zu 16 g Zinkäthyl liess man unter Eiskühlung eine Lösung von 50 g Säurechlorid, gelöst in 50 cm³ absolutem Äther, so hinzutropfen, dass nur eine schwache Reaktion zu beobachten war, die anfangs gelbliche Lösung wird zum Schlusse dunkelbraun. Unter Kohlendioxydverschluss liess man noch 4 Stunden stehen und zersetzte dann mit Eis und verdünnter Schwefelsäure. Die Destillation unter 10 mm Druck ergab 10 g des gesuchten Ketones, welches von 107—112° überdestillierte.



Schwach hellgelbe Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruch. Das Semicarbazon selbst bildet ein weisses, krystallines Pulver vom Smp. 136°.

0,1026 g Subst. gaben 15,9 cm³ N_2 (13°, 736 mm)
$C_{13}H_{23}ON_3$ Ber. N 17,71% Gef. N 17,92%

Dihydropulegyl-methyl-keton. Formel VI.

36 g Dihydro-pulegensäure wurden mit 25 g Phosphortrichlorid 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Erhalten wurden 32,5 g Chlorid vom Sdp. 89—90° unter 11 mm Druck, wasserhelle Flüssigkeit vom Geruch der Säurechloride. In der oben beschriebenen Weise liess man 33 g Dihydro-pulegensäure-chlorid, gelöst in 30 g Benzol, zu 8 g Zinkmethyl tropfen. Bei der Reaktion darf nicht zu stark gekühlt werden, damit sie gleich von Anfang an in flottem Tempo verläuft. Nach der Aufarbeitung konnten 16 g des Dihydropulegyl-methyl-ketons erhalten werden, welche unter 10 mm Druck von 85—86° überdestillierten. Über das Semicarbazid gereinigt, bildete das Keton eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit vom Sdp. 86° unter 10 mm Druck, ganz beständig gegen Kaliumpermanganatlösung.

0,0805 g Subst. gaben 0,2317 g CO_2 und 0,0871 g H_2O

$C_{11}H_{20}O$ Ber. C 78,50 H 11,98%

Gef. „ 78,52 „ 12,10%

Polarisation:

In Substanz 0,5 dm-Rohr $t = 20°$ $d_4^{20} = 0,8862$

Linie:	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α	−1,15	−1,36	−1,57	−2,05	−2,65	−3,28
$[\alpha]$	−2,58	−3,08	−3,56	−4,62	−5,98	−7,40

Semicarbazon: Das Semicarbazon bildet hübsche, salmiakähnliche Kryställchen. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert zeigen sie den Smp. 174°.

0,1653 g Subst. gaben 27,4 cm³ N_2 (13°, 732 mm)

$C_{12}H_{23}ON_3$ Ber. N 18,66% Gef. N 18,77%

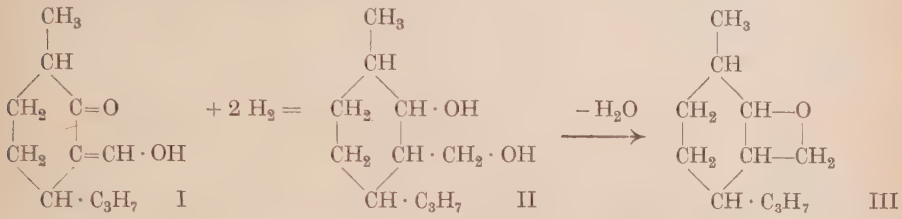
II. Die katalytische Reduktion des Oxymethylen-tetrahydrocarvones (Carvomenthones).

Wird Oxymethylen-tetrahydrocarvon I katalytisch mit Wasserstoff und Nickel hydriert, so nimmt es nicht bloss zwei Atome Wasserstoff auf, wie das Oxymethylen-menthon nach den Untersuchungen von *Rupe* und *Gubler*[1]), das im wesentlichen nur bis zum primären Alkohol, dem Menthyl-carbinol reduziert wird, sondern vier Atome, es musste also angenommen werden, dass diesmal, entgegen den meisten unserer Erfahrungen, auch die Ketogruppe angegriffen wurde. In der Tat verläuft diese Hydrierung recht kompliziert, indem vier verschiedene Reduktionsprodukte ermittelt werden konnten.

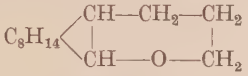
Ein Teil des Oxymethylenderivates wird zweifellos bis zum Glycol II, also einem zweiwertigen Alkohol, reduziert, zwar konnte diese Verbindung nicht isoliert werden, da sie leicht Wasser abspaltet, teils schon unter dem Einfluss des Katalysators, teils beim Destillieren des ursprüng-

[1]) *Rupe* und *Gubler*, Helv. **9**, 582 (1926).

lichen Reaktionsproduktes und dabei in ein Oxyd III übergeht, das sich über Natrium destillieren lässt und eine Verbindung mit Ferrocyan- und Ferricyanwasserstoff gibt.

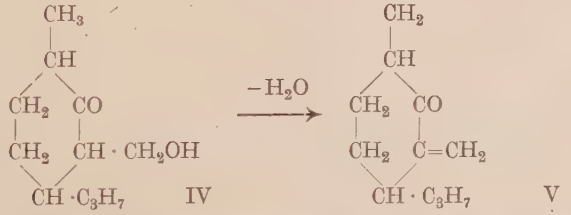


Bemerkenswert ist die ziemlich starke optische Drehung dieses Oxydes des 1-Methyl-2-oxyd-3-methylen-isopropyl-cyclohexanes von $[\alpha]_D + 31,72^0$, vergleicht man damit die von *Rupe* und *Tschopp*[1]) gefundene Drehung des Trimethylen-camphanoxydes, das die für ein



Campherderivat abnorm kleine Drehung von $[\alpha]_D - 0,59^0$ zeigt, so ist unsere damals geäusserte Ansicht, dieses Oxyd besitze vermutlich eine normale Rotationsdispersion, kaum mehr aufrecht zu erhalten.

Das zweite von uns aufgefundene Hydrierungsprodukt ist der primäre Alkohol, Tetrahydrocarvyl-(Carvomenthyl-)carbinol IV, der, allerings nur schwierig, durch einen Benzoesäure-ester charakterisiert werden konnte. Beweisend für seine Konstitution aber ist sein Verhalten beim Behandeln mit Schwefelsäure, denn er geht damit glatt in Methylen-tetrahydro-carvon V über, und der gleiche Körper konnte auch, als dritte Verbindung, unter den Produkten der Hydrierung des Oxymethylenderivates aufgefunden werden, zweifellos ist er auch hier sekundär aus dem primären Alkohol durch Abspaltung von Wasser entstanden.



Die starke optische Drehung des Carbinols geht, weil ein asymmetrisches Kohlenstoffatom verschwindet, bei der Überführung in das Methylenketon stark zurück, und sobald das der Fall ist, können häufig keine direkten Schlüsse auf den Zusammenhang zwischen Konstitution und Drehungsvermögen gezogen werden. Man hätte erwarten dürfen, dass die Konjugation der Methylen- mit der Ketogruppe einen

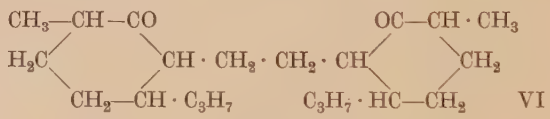
[1]) Helv. **8**, 357 (1925).

sehr starken, drehungsverstärkenden Einfluss ausüben würde, aber die beiden in der Molekel noch vorhandenen asymmetrischen Atome besitzen wahrscheinlich entgegengesetztes Drehungsvermögen, sodass nur eine relativ kleine Drehung gefunden wird.

	$[\alpha]_D$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	Endglieder-Formel λ_0^2	nach *Drude* λ_0^2	λ_α	P.R.D.
Carbinol . . .	−40,16°	2,68	0,1211	0,1219	552,54	193,0
Oxyd . . .	+31,72°	2,02	0,0465	0,0467	650,76	140,6
Methylenderivat .	− 5,81°	2,87	0,1326	0,1338	540,34	198,3

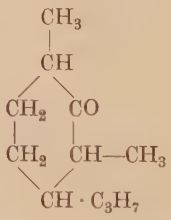
Alle diese drei Substanzen haben ganz normale Rotationsdispersion. Sehr gute Dienste leistet uns jetzt die von uns als „Endgliederformel“[1]) bezeichnete Berechnung des λ_0^2, um festzustellen, ob normale oder anomale Rotationsdispersion vorliegt.

Der vierte der aus den Produkten der Hydrierung herausgearbeiteten Körper ist eine höhermolekulare Verbindung, die allerdings wegen der kleinen uns zur Verfügung stehenden Menge nicht genau untersucht werden konnte, nach Analogie einer bei der Reduktion des Oxymethylenmenthons entstandenen Verbindung geben wir ihr die Formel eines Di-tetrahydrocarvyl-äthanes.



VI

Ein weiteres Reduktionsprodukt, welches man hätte erwarten können, konnte nicht aufgefunden werden, nämlich Methyl-tetrahydrocarvon.



Denn diese Verbindung hätte durch weitere Reduktion des Methylenderivates sich bilden können, vielleicht dass sie bei Verarbeitung von sehr grossen Mengen Substanz doch angetroffen werden könnte.

Wir danken Frl. Dr. *Margrit Schärer* für die Ausführung der Polarisationen bestens.

[1]) *Rupe* und *Schäfer*, A. **459**, 190 (1927).

Experimenteller Teil.

Tetrahydro-carvon.

Die Reduktion des Carvons mit Wasserstoff und Nickel bei einer Temperatur von ca. 50° verläuft sehr rasch[1]).

Oxymethylen-tetrahydro-carvon. Formel I.

Bei den Versuchen, das Oxymethylenderivat des Tetrahydro-carvons unter Verwendung von Natriumamid darzustellen, waren wir nicht von Erfolg begünstigt, so dass wir die ursprüngliche Methode von *Claisen* bezw. *Wallach* benützen mussten[2]). 20 g gekörntes Natrium wurden mit 50 cm³ absolutem Äther übergossen, dann lässt man in grösseren Zeitintervallen eine Mischung von 100 g Tetrahydro-carvon[3]) und 90 g Amylformiat hinzutropfen, wobei mit Eis gut gekühlt wird. Die Synthese soll 1—1½ Stunden in Anspruch nehmen. Man lässt 48 Stunden bei Raumtemperatur unter häufigem Umschütteln stehen, das Natrium ist dann fast vollständig verschwunden, so dass man auf Eis giessen kann. Man extrahiert nun mehrmals mit Äther, säuert hierauf mit 10-proz. Schwefelsäure an und extrahiert das ausgeschiedene Oxymethylenderivat mehrmals mit Äther. Unter 12 mm Druck destilliert die Verbindung von 118—119°. Ausbeute: 53 g. Aus dem ersten Ätherextrakt konnten 20 g Tetrahydro-carvon zurückgewonnen werden.

Hydrierung des Oxymethylen-tetrahydro-carvons.

100 g Oxymethylen-tetrahydro-carvon, gelöst in 600 cm³ 75-proz. Alkohol, wurden mit 100 g Nickelkatalysator versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Berechnet war eine Wasserstoffaufnahme von 12,7 Liter für H_2.

In 9 Stunden wurden 14 Liter Wasserstoff aufgenommen, ohne dass die Reaktion dadurch zum Stillstand gekommen wäre. Dann wurde die dunkel-rotviolette Lösung vom Nickel abfiltriert und das letztere mehrmals gründlich mit Alkohol und mit Äther ausgewaschen, Filtrate und Extrakte wurden vereinigt und mehrmals zuerst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Sodalösung gut ausgewaschen. Die letzten Spuren von Alkali konnten durch Schütteln mit Kaliumbisulfat entfernt werden. Der schwefelsaure Auszug war stark grün gefärbt; wahrscheinlich hatte sich ein Nickelsalz gebildet. Nach dem Trocknen über geglühtem Magnesiumsulfat wurden Alkohol und Äther mit einer Kolonne abdestilliert, der Rückstand aber unter 12 mm, ebenfalls unter Verwendung einer Kolonne, destilliert. Die Destillation ergab folgendes Bild:

[1]) Diss. *E. Kambli*, Basel (1926).
[2]) A. **329**, 123 (1903).
[3]) Dargestellt durch katalytische Reduktion von Carvon mit Wasserstoff und Nickel.

Siedepunkt:		
100—110°	22 g	farblose, leichtflüssige Öle
110—120°	23 g	
127—137°	5 g	
140—145°	8 g	
145—160°	2 g	hellgelbes Öl
219—220°	4 g	dunkelgefärbtes, dickflüssiges Öl

Von 80—110° destillierte neben dem Öl reichlich Wasser über.

Als bei einem 2. Versuche nur 80% der Theorie an Wasserstoff eingeleitet wurden, erhielten wir unter Verwendung von 50 g Oxymethylenderivat folgende Fraktionen:

Siedepunkt:		
100—110°	7 g	
110—120°	4 g	
120—130°	3 g	
133°	10 g	
142°	12 g,	alles farblose Flüssigkeiten.

Man sieht, dass in diesem 2. Falle die Ausbeute zu Gunsten der höher siedenden Teile verschoben wurde.

Die sehr umständliche und mühsame Aufarbeitung der Hydrierungsprodukte zeigte, dass wenigstens vier verschiedene Verbindungen entstanden waren. Durch wiederholte fraktionierte Destillation mit kleinen Kolonnen wurde zunächst erhalten:

1. Fraktion 100—115°: farbloses Öl.
2. Fraktion 142° : farbloses, etwas zähflüssiges Öl; gab bei wiederholtem Destillieren einen bei 103° siedenden Vorlauf.
3. Fraktion 219—220°: dunkelgelbes, sehr zähflüssiges Öl.
4. Die oben erwähnten Fraktionen vom Sdp. 133° lieferten unter Wasserabspaltung bei nochmaliger Destillation die Fraktionen 100—110° und von 142°.

Formel III. *Körper vom Siedepunkt 100—115°:* Oxyd. Diese Fraktion gab beim Behandeln mit Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat ein öliges Semicarbazon. Als es der Wasserdampfdestillation unterworfen wurde, ging ein flüchtiger Körper über, während das nun zurückbleibende Semicarbazon fest wurde. Der wasserdampfflüchtige Teil wurde in Äther aufgenommen, getrocknet usw., die neue Verbindung zeigte den Siedepunkt 112° unter 12 mm Druck. Aus verschiedenen Gründen konnte in dieser Substanz ein Oxyd vermutet werden. In der Tat erhielt man durch Schütteln von 10 g dieses Oxydes mit 5 cm³ einer frisch bereiteten wässrigen Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure fast augenblicklich ein weisses Additionsprodukt. Es wurde rasch abgesogen, mit Wasser nachgewaschen und zwischen Filtrierpapier abgepresst. Durch Destillation mit Wasserdampf bei Gegenwart von etwas Natronlauge konnte nun das Oxyd überdestilliert werden, zur vollkommenen Reinigung wurde die Verbindung noch mehrere Male

über metallischem Natrium destilliert, bis sie ganz konstant bei 109° unter 11 mm Druck überging.

0,1445 g Subst. gaben 0,4163 g CO_2 und 0,1554 g H_2O

$C_{11}H_{20}O$ Ber. C 78,49 H 11,99%

Gef. „ 78,59 „ 12,03%

Polarisation:

In Substanz 0,5 dm-Rohr $t = 20°$ $d_4^{20} = 0{,}9232$

Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α	+11,42	+13,13	+14,64	+17,46	+20,49	+23,13
$[\alpha]$	+24,75	+28,45	+31,72	+37,83	+44,41	+50,08

Das Oxyd ist eine farblose, wasserklare Flüssigkeit von angenehmem, an Tetrahydro-carvon erinnernden Geruch. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Die Entstehung des Körpers lässt sich zweifellos so erklären, dass zuerst die Oxymethylengruppe zum primären Alkohol, die Ketogruppe aber zu einem sekundären Alkohol hydriert wird, so dass ein Glykol entsteht, welches unter Wasserabspaltung in das Oxyd übergeht.

Die Versuche, das als Zwischenglied angenommene Glykol Formel II zu isolieren, blieben erfolglos. Offenbar erfolgt die Wasserabspaltung sehr leicht, schon unter dem Einfluss des Nickelkatalysators oder beim Destillieren. Erwähnt sei noch, dass auch ein gelbgrünes Anlagerungsprodukt mit Ferricyanwasserstoffsäure an das Oxyd erhalten wurde.

Semicarbazon aus der Fraktion 110—115°: Wie oben erwähnt, wurde das zunächst ölig ausgeschiedene Semicarbazon nach der Wasserdampfdestillation fest. Es zeigte einen unscharfen Schmelzpunkt, der zwischen 176—180° lag. In üblicher Weise mit Wasserdampf und Oxalsäure gespalten, lieferte das Semicarbazon ein ungesättigtes Keton, welches nach mehrfach wiederholter fraktionierter Destillation den Sdp. 102° unter 11 mm Druck besass. Leicht bewegliche, wasserklare Flüssigkeit von starkem aromatischem, etwas stechendem Geruch. Färbt sich beim Aufbewahren mit der Zeit etwas gelb[1]).

0,1068 g Subst. gaben 0,3107 g CO_2 und 0,1055 g H_2O

$C_{11}H_{18}O$ Ber. C 79,45 H 10,92%

Gef. „ 79,34 „ 11,06%

Polarisation:

In Substanz 0,5 dm-Rohr $t = 20°$ $d_4^{20} = 0{,}9152$

Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α	−1,91	−2,29	−2,66	−3,46	−4,47	− 5,49
$[\alpha]$	−4,17	−5,00	−5,81	−7,56	−9,76	−12,00

[1]) Man vergl. die analogen Eigenschaften des Methylen-menthons: *Rupe* und *Gubler*, Helv. **9**, 588 (1926).

Die Verbindung ist das Methylen-tetrahydro-carvon, Formel V welches aus dem zuerst gebildeten intermediären primären Alkohol durch Wasserabspaltung entstanden ist.

Es liefert mit Bromwasserstoff in Eisessig ein dickflüssiges, dunkelgefärbtes Hydrobromid. Sehr zersetzlich, so dass es nicht in analysenreinem Zustande dargestellt werden konnte.

Dibromid: 1,607 g des Methylenketones wurden in Chloroformlösung mit einer Lösung von Brom in Chloroform tropfenweise versetzt, welche 0,1278-normal war. Von Zeit zu Zeit wurde am Sonnenlicht kräftig geschüttelt. Wir betrachteten die Bromierung als beendigt, als nach längerem Schütteln im Sonnenlicht eine dauernde Reaktion mit Kaliumjodid-Stärkekleisterpapier zu beobachten war. Gegen Schluss der Titration traten Nebel von Bromwasserstoff auf. Verbraucht wurden von obiger Bromlösung 15,1 cm³. Berechnet unter Zugrundelegung einer Doppelbindung 15,23 cm³. Das entsprach 99,15% der Theorie.

Tetrahydro-carvyl-carbinol. Formel IV.

Die Fraktion vom Sdp. 140—145° besteht zum grössten Teil aus dem ersten Produkte der Reduktion des Oxymethylenderivates, nämlich aus dem primären Tetrahydro-carvyl-carbinol. Die Reinigung dieses Körpers war nicht so einfach, da bei der Destillation unter vermindertem Druck stets etwas Wasser abgespalten wurde (deutlich sichtbare Dampfnebel), wobei jedesmal etwas von dem vorhin erwähnten Keton (V) entstand. Die Reinigung durch Destillation wurde unterbrochen, als die Untersuchung des optischen Drehungsvermögens eine konstante Drehung zeigte. Das Carbinol bildet eine farblose, klare, etwas dickliche Flüssigkeit von angenehm erfrischendem Geruch, der an Tetrahydro-carvon erinnert, aber nicht stechend ist. Sein Siedepunkt liegt unter 11 mm Druck bei 142°.

0,2058 g Subst. gaben 0,5401 g CO_2 und 0,2027 g H_2O

$C_{11}H_{20}O_2$ Ber. C 71,67 H 10,94%

Gef. „ 71,57 „ 11,02%

Polarisation:

In Substanz 0,5 dm-Rohr $t = 20°$, $d_4^{20} = 0,9947$

Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α	−14,46	−17,31	−19,97	−25,54	−32,31	−38,87
$[\alpha]$	−29,07	−34,80	−40,16	−51,36	−64,97	−78,16

Benzoylester: 5 g Tetrahydro-carvyl-carbinol, gelöst in 35 g Pyridin, wurden allmählich mit Benzoylchlorid versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann mit Eiswasser und verdünnter Salzsäure behandelt. Das entstandene schwere Öl wurde in Äther aufgenommen und die Lösung oftmals mit verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt zwecks Entfernung der Benzoesäure. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein fester, weisser Körper zurück vom Smp. 105°, der weder destilliert werden konnte und sich auch nicht ordentlich umkrystallisieren liess, wie die Analyse zeigt, war der Ester deshalb auch nicht ganz rein. Beim Versuche, einen Ester der p-Nitrobenzoesäure darzustellen, konnte keine krystallisierende Verbindung erhalten werden.

Methylen-tetrahydro-carvon: Formel V. 11 g des Carbinols wurden in 11 g Schwefelsäure von 75% gelöst. Die Mischung erwärmte sich dabei und färbte sich gelb. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade trat Trübung ein und man konnte das Auftreten von zwei Schichten beobachten. Nach einer Stunde wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt, bei der Destillation unter 12 mm Druck wurden neben 4 g Rückstand 6 g Methylen-tetrahydro-carvon vom Sdp. 104° erhalten.

Das Semicarbazon dieses Körpers wurde als weisses, amorphes Pulver vom Smp. 177° erhalten.

0,1700 g Subst. gaben 28,2 cm³ N_2 (15°, 739 mm)
$C_{12}H_{21}ON_3$ Ber. N 18,83% Gef. N 18,79%

Dieselben Daten wurden auch bei dem Methylenderivat gefunden, welches bei der Hydrierung des Oxymethylen-tetrahydro-carvons entstanden war.

Di-tetrahydro-carvon-äthan. (Formel VI.)

In geringer Ausbeute liess sich aus dem bei der Hydrierung entstandenen Gemisch eine Substanz isolieren, welche den Sdp. 219—220° unter 11 mm Druck zeigte. Sie wurde mehrmals im Hochvakuum fraktioniert und bildet ein dickes, gelbes Öl. Der Siedepunkt im Vakuum des verlöschenden Kathodenlichtes liegt bei 100°. Nach Analogie der bei der Hydrierung des Oxymethylen-menthons erhaltenen Verbindung des Dimenthyl-äthans[1]) konnte angenommen werden, dass hier ein Di-tetrahydro-carvon-äthan vorliegt, worauf auch die Analyse stimmte.

0,1538 g Subst. gaben 0,4444 g CO_2 und 0,1579 g H_2O
$C_{22}H_{38}O_2$ Ber. C 78,98 H 11,45%
Gef. „ 78,82 „ 11,47%

Oxydation von Methylen-tetrahydro-carvon.

Bei der Oxydation des Methylen-menthons mit Chromsäure ist von *Rupe* und *Gubler*[2]) eine eigentümliche, gelbgefärbte Substanz in kleiner Menge erhalten worden, deren Konstitution nicht aufgeklärt werden konnte, die sich aber als ein Ketoaldehyd erwies. Wir erhielten auch aus dem Methylen-tetrahydro-carvon beim Oxydieren mit Chromsäure in Eisessig eine kleine Menge eines stark gelb gefärbten Öles, welches unter 12 mm Druck destilliert, den Sdp. 105—117° zeigte und deutliche Aldehydreaktion gab. Auch konnte von ihm ein Semicarbazon dargestellt werden, welches aus Alkohol umkrystallisiert, kleine, schwach rot-gelb gefärbte hexagonale Prismen lieferte vom Smp. 182°. Nähme man an, es wäre eine Verbindung entstanden von analoger Zusammensetzung wie der Körper aus Oxymethylen-menthon, so besässe die Substanz die Bruttoformel: $C_{12}H_{17}O_2N_3$.

7,600 mg Subst. gaben 1,244 cm³ N_2 (17°, 709 mm)
$C_{12}H_{17}O_2N_3$ Ber. N 17,87%
Gef. „ 17,61%
Substanz von *H. Rupe* und *A. Gubler* „ „ 17,88%

---

[1]) Helv. **9**, 585 (1926). [2]) Helv. **9**, 588 (1926).

Curriculum vitae.

Ich, Karl Schaefer, von Basel und Luzern, wurde am 7. Januar 1903 in St. Louis (Elsass) geboren, als Sohn des Emanuel Schaefer, Prokurist, und seiner Gattin Louise, geborene Rosenburger.

Ich besuchte die hiesige Primarschule, die Klassen des untern Gymnasiums und trat dann in die Obere Realschule über, wo ich mir im Herbst 1921 das Maturitätszeugnis erwarb.

Seit dem Wintersemester 1921/22 studierte ich an der hiesigen Universität Chemie als Hauptfach. Im Januar 1924 bestand ich das erste Vorexamen in anorganischer und physikalischer Chemie, im Januar 1925 das zweite Vorexamen in organischer Chemie. Während des Wintersemesters 1924/25 war ich Vorlesungsassistent der organischen Hauptvorlesung. Seit Juni 1925 bin ich Bibliothekar des Chemischen Instituts.

Im Januar 1925 begann ich unter Leitung von Herrn Prof. H. Rupe die vorliegenden Arbeiten, die Ende Oktober 1926 ihren Abschluss fanden.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktiken folgender Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, Fr. Bürki, Fr. Fichter, H. Hagenbach, W. Mathies, P. Ruggli, H. Rupe, A. Schmid, G. Senn, L. Zehnder, H. Zickendraht.

Allen meinen Lehrern möchte ich an dieser Stelle meinen bleibenden Dank aussprechen, insbesondere Herrn Prof. Dr. H. Rupe für seine mannigfachen Ratschläge, die ich in besonderem Masse während meiner Assistentenzeit erfahren durfte.